

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-331990

(43)Date of publication of application : 25.11.2004

(51)Int.Cl.

C22C 5/06
C23C 14/34
G11B 7/24
G11B 7/26
H05B 33/14
H05B 33/24
H05B 33/26

(21)Application number : 2003-114277

(71)Applicant : ISHIFUKU METAL IND CO LTD
NIPPON SHEET GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 18.04.2003

(72)Inventor : HASEGAWA KOICHI
ISHII NOBUO
ASAKI TOMOMI

(30)Priority

Priority number : 2001076132 Priority date : 16.03.2001 Priority country : JP

(54) SPUTTERING TARGET MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a sputtering target material for thin film deposition composed of an Ag alloy in which corrosion resistances, particularly halogen resistance, oxidation resistance and sulfidization resistance are improved while keeping high reflectance and also to provide a thin film deposited using the sputtering target material.

SOLUTION: The sputtering target material is constituted of an Ag alloy in which: by mass, (1) 0.05 to 2.0%, in total, of at least one metallic component (A) selected from 0.05 to 2.0% In, 0.05 to 2.0% Sn and 0.05 to 2.0% Zn, (2) 0.1 to 4.9%, in total, of at least one metallic component (B) selected from 0.1 to 0.9% Au, 0.1 to 4.9% Pd and 0.1 to 0.9% Pt and (3) 0.05 to 2.0% Cu are incorporated into Ag and the total content of these metallic component (A), metallic component (B) and Cu is made to 0.2 to 5.0%.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 18.04.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-331990

(P2004-331990A)

(43) 公開日 平成16年11月25日(2004. 11. 25)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C 2 2 C 5/06	C 2 2 C 5/06 Z	3 K 0 0 7
C 2 3 C 14/34	C 2 3 C 14/34 A	4 K 0 2 9
G 1 1 B 7/24	G 1 1 B 7/24 5 3 8 E	5 D 0 2 9
G 1 1 B 7/26	G 1 1 B 7/26 5 3 1	5 D 1 2 1
H 0 5 B 33/14	H 0 5 B 33/14 A	
審査請求 有 請求項の数 16 O L (全 14 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2003-114277 (P2003-114277)	(71) 出願人	000198709
(22) 出願日	平成15年4月18日 (2003. 4. 18)		石福金属興業株式会社
(62) 分割の表示	特願2002-575350 (P2002-575350) の分割		東京都千代田区内神田3丁目20番7号
原出願日	平成14年3月15日 (2002. 3. 15)	(71) 出願人	000004008
(31) 優先権主張番号	特願2001-76132 (P2001-76132)		日本板硝子株式会社
(32) 優先日	平成13年3月16日 (2001. 3. 16)		東京都港区海岸二丁目1番7号
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(74) 代理人	100060782
			弁理士 小田島 平吉
		(72) 発明者	長谷川 浩一
			埼玉県草加市青柳2丁目12番30号 石
			福金属興業株式会社草加第一工場内研究部
		(72) 発明者	石井 信雄
			埼玉県草加市青柳2丁目12番30号 石
			福金属興業株式会社草加第一工場内研究部
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 スパッタリングターゲット材

(57) 【要約】

【課題】高い反射率を維持しながら、耐食性、特に、耐ハロゲン性、耐酸化性、耐硫化性が改善されたAg合金からなる薄膜形成用のスパッタリングターゲット材および該スパッタリングターゲット材を用いて形成された薄膜を提供すること。

【解決手段】Agに、0.05～2.0mass%のIn、0.05～2.0mass%のSnおよび0.05～2.0mass%のZnから選ばれる少なくとも1種の金属成分(A)を合計で0.05～2.0mass%と、0.1～0.9mass%のAu、0.1～4.9mass%のPdおよび0.1～0.9mass%のPtから選ばれる少なくとも1種の金属成分(B)を合計で0.1～4.9mass%と、Cuを0.05～2.0mass%含有せしめてなり、金属成分(A)と金属成分(B)とCuの合計含有量が0.2～5.0mass%であるAg合金より構成されていることを特徴とする高反射率を有する高耐食性薄膜形成用スパッタリングターゲット材。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項1】

Agに、0.05～2.0mass%のIn、0.05～2.0mass%のSnおよび0.05～2.0mass%のZnから選ばれる少なくとも1種の金属成分(A)を合計で0.05～2.0mass%と、0.1～0.9mass%のAu、0.1～4.9mass%のPdおよび0.1～0.9mass%のPtから選ばれる少なくとも1種の金属成分(B)を合計で0.1～4.9mass%と、Cuを0.05～2.0mass%含有せしめてなり、金属成分(A)と金属成分(B)とCuの合計含有量が0.2～5.0mass%であるAg合金より構成されていることを特徴とする高反射率を有する高耐食性薄膜形成用スパッタリングターゲット材。

【請求項2】

金属成分(A)が、0.1～1.5mass%のIn、0.1～1.0mass%のSnおよび0.1～1.5mass%のZnから選ばれる少なくとも1種である請求項1に記載のスパッタリングターゲット材。

【請求項3】

金属成分(A)の合計含有量が0.1～1.5mass%である請求項1または2に記載のスパッタリングターゲット材。

【請求項4】

金属成分(B)が、0.2～0.8mass%のAu、0.2～2.0mass%のPdおよび0.2～0.8mass%のPtから選ばれる少なくとも1種である請求項1～3のいずれかに記載のスパッタリングターゲット材。

【請求項5】

金属成分(B)の合計含有量が0.2～0.9mass%である請求の範囲第1～4のいずれかに記載のスパッタリングターゲット材。

【請求項6】

Cuの含有量が0.1～1.5mass%である請求の範囲1～5のいずれかに記載のスパッタリングターゲット材。

【請求項7】

金属成分(A)と金属成分(B)とCuの合計含有量が0.5～2.0mass%である請求項1～6のいずれかに記載のスパッタリングターゲット材。

【請求項8】

Agに、0.05～2.0mass%のIn、0.05～2.0mass%のSnおよび0.05～2.0mass%のZnから選ばれる少なくとも1種の金属成分(A)を合計で0.05～2.0mass%と、0.1～0.9mass%のAu、0.1～4.9mass%のPdおよび0.1～0.9mass%のPtから選ばれる少なくとも1種の金属成分(B)を合計で0.1～4.9mass%と、Cuを0.05～2.0mass%含有せしめてなり、金属成分(A)と金属成分(B)とCuの合計含有量が0.2～5.0mass%であることを特徴とするAg合金の薄膜。

【請求項9】

金属成分(A)が、0.1～1.5mass%のIn、0.1～1.0mass%のSnおよび0.1～1.5mass%のZnから選ばれる少なくとも1種である請求項8に記載の薄膜。

【請求項10】

金属成分(A)の合計含有量が0.1～1.5mass%である請求項8または9に記載の薄膜。

【請求項11】

金属成分(B)が、0.2～0.8mass%のAu、0.2～2.0mass%のPdおよび0.2～0.8mass%のPtから選ばれる少なくとも1種である請求項8～10のいずれかに記載の薄膜。

【請求項12】

金属成分(B)の合計含有量が0.2~0.9mass%である請求項8~11のいずれかに記載の薄膜。

【請求項13】

Cuの含有量が0.1~1.5mass%である請求項8~12のいずれかに記載の薄膜。

【請求項14】

金属成分(A)と金属成分(B)とCuの合計含有量が0.5~2.0mass%である請求項8~13のいずれかに記載の薄膜。

【請求項15】

請求項8~14のいずれかに記載の薄膜よりなる光ディスク媒体。

【請求項16】

請求項8~14のいずれかに記載の薄膜を用いてなる反射型STN液晶表示または有機EL表示装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、高い反射率を維持しながら、耐食性、特に耐ハロゲン性、耐酸化性、耐硫化性を向上させた薄膜形成用スパッタリングターゲット材、およびこのスパッタリングターゲット材を用いて形成された薄膜に関する。

【0002】

【従来の技術】

CD(Compact Disc)、DVD(Digital Versatile Disc)等の光学記録媒体に使用されている反射膜や、反射型STN(Super Twist Nematic)液晶表示装置、有機EL(Electro luminescence)表示装置等の表示装置に使用されている光反射性導電膜には、一般に、AlやAl合金が使用されている。

【0003】

上記の光学記録媒体や液晶表示装置、有機EL表示装置などの用途に使用される光反射性薄膜は、一般に、所望とする性質をもつスパッタリングターゲット材を作製し、そのスパッタリングターゲット材を使用してRF(高周波)スパッタリング法やDC(直流)スパッタリング法により成膜することにより製造されている。

【0004】

上記の方法で製造されるAlやAl合金からなる薄膜は、ある程度の反射率を有しかつ電気抵抗が低く、しかも、表層に不動態皮膜を形成するため、空気中においても安定した耐食性を有するが、AlやAl合金からなる薄膜の反射率は、例えば波長が700nmの光の場合80%程度であり、高反射率が要求される用途に対しては十分に満足できるものではない。

【0005】

そのため、高い反射率を有する薄膜が要求される、例えばCD-RやDVDに代表される光ディスク媒体には、スパッタリングターゲット材としてAlまたはAl合金に代わりに、AuやAgを使用して薄膜を形成することが提案されており、また、反射型STN液晶表示装置についても、薄膜材料として反射率の高いAgを使用することが提案されている。

【0006】

しかしながら、Auは高価であり、また、Agは、Alと比較して、耐食性、特に耐ハロゲン(Cl等)性、耐酸化性、耐硫化性に問題がある。例えば、Agは、Clのようなハロゲン元素と反応すると、変色し反射率が低下し、また、硫黄や酸素と反応すると、Agの硫化物や酸化物を生成して黒色化し反射率が低下する。

【0007】

そのため、例えば、特許文献1には、Agに少量のMgを添加して合金化することにより

、また、特許文献2には、Agに少量のPdを添加して合金化することにより、Agの耐食性(耐ハロゲン性、耐酸化性、耐硫化性)を向上させることが提案されている。さらに、特許文献3には、AgにAuを0.5～50at%含有せしめることにより、記録感度及びC/N比を向上させたAgAu合金が開示されている。

【0008】

しかしながら、これらのAg合金化によっても、Agの十分な耐食性が得られず、あるいは耐食性、特に耐ハロゲン(CI等)性はある程度向上するものの、耐硫化性についてはAgとあまり変わらず十分な耐食性が得られない等の問題がある。

【0009】

【特許文献1】特開平7-3363号公報

【0010】

【特許文献2】特開2000-109943公報

【0011】

【特許文献3】特開平3-156753号公報

【0012】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、高い反射率を維持しながら、耐食性、特に、耐ハロゲン性、耐酸化性、耐硫化性が改善されたAg合金からなる薄膜形成用のスパッタリングターゲット材および該スパッタリングターゲット材を用いて形成された薄膜を提供することである。

【0013】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記の目的を達成すべく鋭意検討を重ねた結果、今回、Agに、特定少量のIn、Sn、Znの少なくとも1種と、特定少量のAu、Pd、Ptの少なくとも1種を添加して合金化すると、これら両金属成分が相乗的に作用して、Agがもつ高い反射率を維持しつつ、耐食性、特に、耐ハロゲン性、耐酸化性、耐硫化性が格段に向上したAg合金が得られること、さらにCuを少量添加して合金化すると、耐食性、特に耐ハロゲン性、耐硫化性がより一層向上することを見出し、本発明を完成するに至った。

【0014】

かくして、本発明は、Agに、0.1～2.0mass%のIn、0.1～2.0mass%のSnおよび0.1～2.0mass%のZnから選ばれる少なくとも1種の金属成分(A)を合計で0.1～2.0mass%と、0.1～0.9mass%のAu、0.1～4.9mass%のPdおよび0.1～0.9mass%のPtから選ばれる少なくとも1種の金属成分(B)を合計で0.1～4.9mass%含有せしめてなり、金属成分(A)と金属成分(B)の合計含有量が0.2～5.0mass%であるAg合金より構成されていることを特徴とする高反射率を有する高耐食性薄膜形成用スパッタリングターゲット材を提供するものである。

【0015】

本発明は、また、Agに、0.05～2.0mass%のIn、0.05～2.0mass%のSnおよび0.05～2.0mass%のZnから選ばれる少なくとも1種の金属成分(A)を合計で0.05～2.0mass%と、0.1～0.9mass%のAu、0.1～4.9mass%のPdおよび0.1～0.9mass%のPtから選ばれる少なくとも1種の金属成分(B)を合計で0.1～4.9mass%と、Cuを0.05～2.0mass%含有せしめてなり、金属成分(A)と金属成分(B)とCuの合計含有量が0.2～5.0mass%であるAg合金より構成されていることを特徴とする高反射率を有する高耐食性薄膜形成用スパッタリングターゲット材を提供するものである。

【0016】

本発明は、さらに、Agに、0.1～2.0mass%のIn、0.1～2.0mass%のSnおよび0.1～2.0mass%のZnから選ばれる少なくとも1種の金属成分(A)を合計で0.1～2.0mass%と、0.1～0.9mass%のAu、0.1

～4.9mass%のPdおよび0.1～0.9mass%のPtから選ばれる少なくとも1種の金属成分(B)を合計で0.1～4.9mass%含有せしめてなり、金属成分(A)と金属成分(B)の合計含有量が0.2～5.0mass%であることを特徴とするAg合金の薄膜を提供するものである。

【0017】

本発明は、また、Agに、0.05～2.0mass%のIn、0.05～2.0mass%のSnおよび0.05～2.0mass%のZnから選ばれる少なくとも1種の金属成分(A)を合計で0.05～2.0mass%と、0.1～0.9mass%のAu、0.1～4.9mass%のPdおよび0.1～0.9mass%のPtから選ばれる少なくとも1種の金属成分(B)を合計で0.1～4.9mass%と、Cuを0.05～2.0mass%含有せしめてなり、金属成分(A)と金属成分(B)とCuの合計含有量が0.2～5.0mass%であることを特徴とするAg合金の薄膜を提供するものである。

【0018】

以下、本発明についてさらに詳細に説明する。

【0019】

【発明の実施の形態】

本発明のスパッタリングターゲット材は、Agをベースとし、これにIn、SnおよびZnから選ばれる金属成分(A)と、Au、PdおよびPtから選ばれる金属成分(B)を添加し合金化してなるAg合金からなるものである。

【0020】

上記金属成分(A)としては、In、Sn、Znをそれぞれ単独で使うことができ、又は2種もしくは3種を併用してもよい。これら金属成分(A)において、Inは0.1～2.0mass%、好ましくは0.1～1.5mass%、Snは0.1～2.0mass%、好ましくは0.1～1.0mass%、そしてZnは0.1～2.0mass%、好ましくは0.1～1.5mass%の範囲内で使用され、本発明のAg合金は、これら金属成分(A)を合計で0.1～2.0mass%、好ましくは0.1～1.5mass%の範囲内で含有することができる。

【0021】

上記金属成分(A)の含有量が0.1mass%未満では、十分な耐食性、特に耐硫化性が得られず、また、2.0mass%を越えると、得られるAg合金から形成される薄膜の反射率が低下したり、電気抵抗が上昇する可能性がある。

【0022】

また、上記金属成分(B)は、Au、Pd、Ptのそれぞれを単独で使うことができ、又は2種もしくは3種を併用してもよい。これら金属成分(B)において、Auは0.1～0.9mass%、好ましくは0.2～0.8mass%、Pdは0.1～4.9mass%、好ましくは0.2～2.0mass%、そしてPtは0.1～0.9mass%、好ましくは0.2～0.8mass%の範囲内で使用され、本発明のAg合金は、これら金属成分(B)を合計で0.1～4.9mass%、好ましくは0.2～0.9mass%の範囲内で含有することができる。

【0023】

上記金属成分(B)の含有量が0.1mass%未満では、十分な耐食性、特に耐ハロゲン性、耐酸化性が得られない。他方、AuおよびPtの含有量が0.9mass%を越えると、得られるAg合金をパターニング性が要求される液晶等の反射電極に使用する場合、ウェットエッチングでのパターニングの際にAu、Pt成分が溶け残り、パターニングした基板上に残渣物として付着し不具合を生ずる可能性がある。また、Pdの含有量が4.9mass%を越えると、得られるAg合金から形成される薄膜の反射率が低下する可能性がある。

【0024】

Ag合金中の金属成分(A)と金属成分(B)の相対的比率は、特に制限されるものでは

なく、各金属成分の上記含有量の範囲内で任意に変えることができる。

【0025】

さらに、Ag合金中の金属成分(A)と金属成分(B)の合計含有量は0.2~5.0mass%、好ましくは0.3~2.0mass%の範囲内とすることができる。

【0026】

金属成分(A)と金属成分(B)の合計含有量が0.2mass%未満では、十分な耐食性が得られず、逆に、5.0mass%を越えると、得られるAg合金から形成される薄膜の反射率が低下する可能性がある。

【0027】

Ag合金は、例えば、Agに、上記の金属成分(A)(In、Sn、Zn)及び金属成分(B)(Au、Pd、Pt)を上記の量で添加し、ガス炉、高周波溶解炉などの適当な金属溶解炉内で約1000~約1050℃の温度で熔融することにより製造することができる。溶解時の雰囲気は空气中で十分であるが、必要に応じ、不活性ガス雰囲気又は真空を使用してもよい。

【0028】

原料として使用されるAg、金属成分(A)(In、Sn、Zn)及び金属成分(B)(Au、Pd、Pt)は、粒状、板状、塊状等の形態で市販されているものを使用することができるが、通常、純度が99.9%以上、特に99.95%以上のものが好適である。

【0029】

かくして、Ag中に、金属成分(A)及び金属成分(B)をそれぞれ前記の割合で含有するAg合金が得られる。このAg合金から構成されるスパッタリングターゲット材は、Agが本来もつ高い反射率を維持しており、しかも、耐ハロゲン(特にCl)性、耐酸化性、耐硫化性などの耐食性が、従来のAg-Mg合金、Ag-Pd合金、Ag-Au合金などに比べて、はるかに向上している。

【0030】

なお、反射型STN液晶表示や有機EL表示装置においては、その使用態様によっては、光反射性薄膜に対して導電性(通常、電気抵抗が $7\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 以下、好ましくは $3\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 以下)が要求され、また、反射電極として使用される場合には、スリット状等にパターンニングする必要があるため、パターンニング性が求められる。さらに、CD-RやDVDに代表される光ディスク媒体および反射型STN液晶表示や有機EL表示装置においては、耐熱特性も要求される。本発明により提供されるスパッタリングターゲット材は、電気抵抗が低く、良好なパターンニング性を示し、しかも耐熱性にも優れており、上記の如き要求特性を満足するものである。

【0031】

したがって、本発明の上記Ag合金から構成されるスパッタリングターゲット材は、高反射率が要求されるCD-RやDVDに代表される光ディスク媒体の反射膜用として、また、反射型STN液晶表示装置や有機EL表示装置などの光反射性薄膜の形成のために有利に使用することができる。

【0032】

また、本発明において、Agに、前記の金属成分(A)(In、Sn、Zn)および金属成分(B)(Au、Pd、Pt)に加えて、さらにCuを添加し、前記と同様にして溶融合金化すると、Agがもつ高い反射率を維持しつつ、耐ハロゲン性、耐酸化性、耐硫化性などの耐食性がさらに一層向上し、しかも、電気抵抗が低く、パターンニング性及び耐熱性に優れたスパッタリングターゲット材が得られることが見出された。

【0033】

その際、金属成分(A)において、Inは0.05~2.0mass%、好ましくは0.1~1.5mass%、Snは0.05~2.0mass%、好ましくは0.1~1.0mass%、そしてZnは0.05~2.0mass%、好ましくは0.1~1.5mass%の範囲内で使用され、形成されるCu添加Ag合金は、これら金属成分(A)を合計で0.05~2.0mass%、好ましくは0.1~1.5mass%の範囲内で含有

することができる。

【0034】

また、金属成分(B)は、前記と同様の割合で使用することができる。すなわち、金属成分(B)において、Auは0.1~0.9mass%、好ましくは0.2~0.8mass%、Pdは0.1~4.9mass%、好ましくは0.2~2.0mass%、そしてPtは0.1~0.9mass%、好ましくは0.2~0.8mass%の範囲内で使用され、形成されるAg合金は、これら金属成分(B)を合計で0.1~4.9mass%、好ましくは0.2~0.9mass%の範囲内で含有することができる。

【0035】

さらに、Cuは0.05~2.0mass%、好ましくは0.1~1.5mass%の範囲内で含有せしめることができる。

【0036】

Cuの含有量が0.05mass%未満で且つ金属成分(A)との合計含有量が0.1mass%未満の場合には、十分な耐食性、特に耐硫化性が得られず、逆に、Cuの含有量が2.0mass%を越えると、耐熱性が要求される用途において熱の負荷によりCu成分が酸化して薄膜の短波長域での反射率が低下する可能性がある。

【0037】

形成されるCu添加Ag合金は、上記金属成分(A)と金属成分(B)とCuを合計で0.2~5.0mass%、好ましくは0.5~2.0mass%の範囲内で含有することができる。

さらに、Cu添加Ag合金中の金属成分(A)と金属成分(B)とCuの相対的比率は、特に制限されるものではなく、各金属成分の上記添加量範囲内で任意に変えることができる。

【0038】

本発明のAg合金から構成されるスパッタリングターゲット材からの反射膜の形成は、それ自体既知のスパッタリング法、例えば、高周波(RF)スパッタリング法、直流(DC)スパッタリング法、マグネトロンスパッタリング法等により行なうことができる。

【0039】

以下、本発明を実施例によりさらに具体的に説明する。

【0040】

【実施例】

実施例1-1~1-7、比較例1-1~1-6および従来例1-1~1-2

Agに、金属成分(A)(In、Sn、Zn)、金属成分(B)(Au、Pd、Pt)及び場合によりCuを加え、ガス炉内で約1050℃の温度に加熱して溶融した後、鋳型で鋳造し、加工して、下記表1に示す組成のスパッタリングターゲット材を作製した。

【0041】

【表1】

表 1

	試料No.	組成
実施例	1-1	Ag-1mass%In-0.7mass%Pd
	1-2	Ag-1mass%Zn-0.5mass%Au
	1-3	Ag-0.8mass%Sn-0.6mass%Au-0.2mass%Pd
	1-4	Ag-0.5mass%In-0.6mass%Au-0.2mass%Pt
	1-5	Ag-0.8mass%In-0.5mass%Au-0.5mass%Cu
	1-6	Ag-0.7mass%Sn-0.7mass%Pt
	1-7	Ag-0.3mass%In-0.7mass%Pd
比較例	1-1	Ag-0.01mass%Zn-0.01mass%Au-0.1mass%Cu
	1-2	Ag-2mass%In-4mass%Pd
	1-3	Ag-1mass%Au
	1-4	Ag-1mass%Pd
	1-5	Ag-1mass%Au-1mass%Ti
	1-6	Ag-1mass%Sn
従来例	1-1	Ag
	1-2	Ag-0.9mass%Pd-1mass%Cu

【0042】

このスパッタリングターゲット材を用い、RFスパッタリング法により、ガラス基板上に厚さが約200nmの表1に示す組成と同じ組成の薄膜を得た。

【0043】

得られた薄膜が付着したガラス基板を大気中に暴露して耐酸化性を試験した。また、薄膜が付着した別のガラス基板をそれぞれ10%食塩(NaCl)水溶液中及び0.01%硫化ナトリウム(Na_2S)水溶液中に浸漬して耐ハロゲン(塩素)性及び耐硫化性を試験した。各試験において、所定時間後の薄膜の状態を目視で評価した。その結果を下記表2に示す。

【0044】

【表2】

表 2

		耐候性試験結果				耐硫化性試験結果			
		大気暴露試験(大気中放置)				浸漬試験(0.01%Na ₂ S水溶液)			
		暴露時間				浸漬時間			
	試料No.	24Hr	10Hr	24Hr	10Hr	3min	10min	30min	
実施例	1-1	変化無	変化無	変化無	変化無	変化無	極薄茶色に変色	薄茶に変色	
	1-2	変化無	変化無	変化無	変化無	変化無	極薄茶色に変色	薄茶に変色	
	1-3	変化無	変化無	変化無	変化無	変化無	極薄茶色に変色	薄茶に変色	
	1-4	変化無	変化無	変化無	変化無	変化無	極薄茶色に変色	薄茶に変色	
	1-5	変化無	変化無	変化無	変化無	変化無	極薄茶色に変色	薄茶に変色	
	1-6	変化無	変化無	変化無	変化無	変化無	極薄茶色に変色	薄茶に変色	
	1-7	変化無	変化無	変化無	変化無	変化無	極薄茶色に変色	薄茶に変色	
比較例	1-1	薄茶に変色	黄色に変色	黄色に変色	黄色に変色	茶色	黒紫色	黒紫色	
	1-2	変化無	変化無	変化無	変化無	変化無	極薄茶色に変色	薄茶に変色	
	1-3	変化無	変化無	変化無	変化無	極薄茶色に変色	茶色に変色	濃茶色に変色	
	1-4	変化無	変化無	変化無	変化無	極薄茶色に変色	茶色に変色	濃茶色に変色	
	1-5	変化無	変化無	変化無	変化無	極薄茶色に変色	茶色に変色	濃茶色に変色	
	1-6	薄茶に変色	黄色に変色	黄色に変色	黄色に変色	変化無	極薄茶色に変色	薄茶に変色	
従来例	1-1	薄茶(一部に濃茶)に変色	黄色に変色	黄色に変色	黄色に変色	茶色	黒紫色	黒紫色	
	1-2	変化無	変化無	変化無	変化無	極薄茶色に変色	茶色に変色	濃茶色に変色	

【0045】

表2の結果から明らかなように、実施例1-1～1-7の薄膜は大気暴露試験および10%NaCl水溶液への浸漬試験では変化が見られなかった。一方、比較例1-1および比較例1-6および従来例1-1の薄膜は変色が起こっていた。

【0046】

また、耐硫化性試験において、実施例1-1～1-7の薄膜と比較例1-1、比較例1-3～1-5および従来例1-1～1-2の薄膜を比較すると、実施例の薄膜は、比較例および従来例の薄膜に比べて変色の進み具合が遅くなっており、耐硫化性が向上しているこ

とがわかる。比較例1-5によれば、本発明の金属成分(A)の代わりに、Tiのような遷移金属を使用しても、得られるAg合金の耐硫化性は向上しないことがわかる。

【0047】

さらに、得られた薄膜の500～700nmの波長域における光の反射率(垂直入射光)を測定すると、実施例1-1～1-7の薄膜の反射率はいずれも90%以上であったが、比較例1-2の薄膜の反射率は80～90%であり、反射率が低かった。

【0048】

以上の結果から、本発明のAg合金は、高い反射率を有しながら、耐食性が向上していることがわかる。

【0049】

さらに、上記で得られた本発明の実施例1-1～1-7のAg合金および比較例1-2のAg合金の板材の電気抵抗を測定した。その結果を下記表3に示す。

【0050】

【表3】

表 3

	試料No.	電気比抵抗, $\rho / \mu \Omega \cdot \text{cm}$
実施例	1-1	2.5
	1-2	2.0
	1-3	4.8
	1-4	3.2
	1-5	2.9
	1-6	6.4
	1-7	2.3
比較例	1-2	7.9

【0051】

表3から明らかなように、本発明によるAg合金は、いずれも、電気抵抗が $7 \mu \Omega \cdot \text{cm}$ 以下である。一方、比較例1-2で示すように、金属成分(A)と金属成分(B)の合計含有量が多いAg合金は電気抵抗が $7 \mu \Omega \cdot \text{cm}$ より大きくなる。

【0052】

DVD-RやCD-Rでは、記録層として特開平11-321110号公報や特開2000-43420公報等に記載されているように、円盤状の基板の上にハロゲン元素(Cl, Br, I等)が含まれている色素化合物が塗布され、さらに反射層と保護層が設けられる。これらの色素化合物に含まれているハロゲンイオンがAgに付着した場合、Agは変色する。例えば、色素が分解し色素中のハロゲンイオンがAg反射膜に付着した場合、ハロゲンイオンと反応し変色し反射率が低下する。そのため、DVD-RやCD-R等のように色素が使用される分野で使用されるAg合金に対しては、耐ハロゲン性が要求される。このようなハロゲンイオンとの反応性を調査するため、表4に示す組成のAg合金の板材を前記と同様にした作製し、表5に示す各種試験液に浸漬し色差計による変色の度合を調査した。Agはハロゲンイオンと反応すると黄色に変色するので、黄色の度合を比較し耐食性の評価を行った。その結果を表5に示す。

【0053】

【表4】

表 4

	試料No.	組成
実施例	2-1	Ag-1mass%In-0.7mass%Pd
	2-2	Ag-1mass%Sn-0.8mass%Au
	2-3	Ag-0.8mass%Zn-0.8mass%Au
比較例	2-1	Ag-0.01mass%Zn-0.01mass%Au-0.1mass%Cu
	2-2	Ag-1mass%Au
	2-3	Ag-1mass%Sn
	2-4	Ag-1mass%Ti-1mass%Au
	2-5	Ag-1mass%Mg-1mass%Au
従来例	2-1	Ag
	2-2	Ag-0.9mass%Pd-1mass%Cu
	2-3	Ag-1mass%Mg

【0054】

【表5】

表 5

	試験溶液	10%塩素酸ナトリウム水溶液	10%ヨウ化カリウム水溶液
	浸漬時間	380時間	24時間
	試料No.	色差b(=+黄色/-青色)	色差b(=+黄色/-青色)
実施例	2-1	0.45	0.03
	2-2	0.80	0.52
	2-3	0.41	0.65
比較例	2-1	4.80	8.53
	2-2	1.65	1.31
	2-3	2.89	4.19
	2-4	1.85	1.56
	2-5	2.03	1.87
従来例	2-1	4.78	8.80
	2-2	2.19	2.44
	2-3	3.65	5.00

【0055】

表5における色差bは+側ほど黄色が強く、-側ほど青色が強いことを示す。表5からわかるように、実施例2-1～2-3のAg合金の板材は色差bの値が1を越えておらず、黄色への変色が少なく、塩素イオンやヨウ素イオンとの反応性が低く耐ハロゲン性に優れていることがわかる。

【0056】

他方、比較例2-1のように、Zn、AuおよびCuの添加量が少ない場合には変色が起こりやすく、比較例2-2～2-3のように二元系の場合には、ある程度の変色抑制効果は認められるが、実施例のような三元の場合と比較すると十分な効果が得られないことがわかる。また、三元系でも、比較例2-4のように、本発明による金属成分(A)であるところのIn、Sn、Zn以外のTiのような遷移金属やMgのような元素が添加されている場合には、本発明のような相乗効果は得られない。さらに、従来例は実施例と比較して色差b値が大きく、変色しやすいことがわかる。

【0057】

また、Ag合金を液晶関係や有機EL、DVD、DVD-RWやDVD-RAM等における反射膜に使用する場合、使用条件によっては高温に曝される場合がある。例えば、純銀の薄膜は200℃以上の温度に曝された場合、膜の凝集等を起こし白く濁り反射率が落ち

ることがある。そのため、これらの用途では熱に対する膜の安定性が求められる。

【0058】

そこで、本発明のAg合金の熱的安定性を調査するために、下記表6に示す組成のAg合金を作製し、それをガラス基板上にRFスパッタリング法で膜厚150nmとなるように成膜し、その膜の熱的安定性を調査した。

【0059】

【表6】

表 6

	試料No.	組成
実施例	3-1	Ag-1.0mass%In-0.7mass%Pd
	3-2	Ag-0.8mass%Sn-0.6mass%Au-0.2mass%Pd
	3-3	Ag-1.0mass%Zn-0.8mass%Au
	3-4	Ag-0.2mass%Zn-0.5mass%Au
	3-5	Ag-0.2mass%Zn-0.6mass%Pd
	3-6	Ag-0.3mass%In-0.7mass%Pd
比較例	3-1	Ag-0.5mass%Au
	3-2	Ag-0.2mass%Zn-0.6mass%Au-4.0mass%Cu
従来例	3-1	Ag
	3-2	Ag-0.9mass%Pd-1mass%Cu

【0060】

調査方法として、試験前の反射率を測定後、大気中で250℃、1時間熱処理して、再度反射率を測定し、反射率の変化率を下記計算式により算出した。

【0061】

変化率(%) = 試験後の反射率 / 試験前の反射率 × 100

表7にその結果を示す。

【0062】

【表7】

表 7

	試料No.	変化率(%)		
		試験前	試験後	
			測定波長 400nm	測定波長 700nm
実施例	3-1	100	94	100
	3-2	100	97	100
	3-3	100	97	99
	3-4	100	97	100
	3-5	100	98	100
	3-6	100	97	100
比較例	3-1	100	92	100
	3-2	100	87	98
従来例	3-1	100	84	99
	3-2	100	90	100

【0063】

表7の結果から、測定波長700nmでは、各試料とも殆ど変化がみられないが、測定波長400nmの場合には、実施例3-1～3-6の薄膜は変化率が94%以上であり、熱的安定性に優れていることがわかる。一方、比較例3-2の薄膜および従来例3-1のAg膜は測定波長400nmにおける変化率が90%以下である。比較例3-1および従来例3-2の膜は、90%以上であるが、実施例3-1～3-6と比較して低い。

【0064】

また、実施例3-4と比較例3-1とを比較すると、Znを含有する実施例3-4の薄膜は、変化率が98%であって熱的に極めて安定であるのに対し、Znが添加されていない比較例3-1の薄膜は、変化率が92%であり、本発明によるAuとZnの組合せの添加により熱的安定性が向上することがわかる。

【0065】

Ag合金を液晶のような半透過・反射電極膜に使用する場合には、配線用のためにウェットエッチングによるパターンニング特性が求められる。そこで、下記表8に示す組成のAg合金を作製し、ウェットエッチングによるパターンニングを行い、その特性を調査した。ウェットエッチングには、燐酸+硝酸+酢酸+水の混合溶液を使用した。その結果を表9に示す。

【0066】

【表8】

表 8

	試料No.	組成
実施例	4-1	Ag-0.8mass%In-0.3mass%Pt
	4-2	Ag-1.0mass%Zn-0.5mass%Au
	4-3	Ag-1.0mass%Zn-2.0mass%Pd
比較例	4-1	Ag-0.8mass%Sn-2.0mass%Au
	4-2	Ag-0.8mass%Sn-2.0mass%Pt

【0067】

【表9】

表 9

	試料No.	評価	備考
実施例	4-1	○	良好
	4-2	○	良好
	4-3	○	良好
比較例	4-1	×	残渣有
	4-2	×	残渣有

評価基準 ○：基板に残渣の付着なし

×：基板に残渣の付着あり

【0068】

表9からわかるように、実施例4-1～4-3では良好な結果が得られたが、比較例4-1～4-2では、エッチング後、残渣物（Au，Pt）が一部溶け残り基板に付着していた。残渣物が多いとパターンニング性が悪くなる。

(51)Int.Cl.⁷

F I

テーマコード(参考)

H 0 5 B 33/24

H 0 5 B 33/24

H 0 5 B 33/26

H 0 5 B 33/26

Z

(72)発明者 朝木 知美

埼玉県草加市青柳2丁目12番30号 石福金属興業株式会社草加第一工場内研究部

Fターム(参考) 3K007 AB12 CC01 DB03 FA01

4K029 BA22 BC01 BC03 BC07 BD00 BD09 CA05 DC04 DC08

5D029 MA13

5D121 AA05 EE03 EE09 EE14

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.